



SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST JANA MARCI MARCI



BULLETIN

SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI
Jana Marci Marci

*Spektroskopická společnost
Jana Marci Marci 360
166 29 PRAHA 8, Thákurova 7*

Číslo 75

září 1994

ZPRÁVA O 7.KONFERENCI ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE
Pardubice 29.8. až 2.9.1994
Dr. Ivan Rubeška

7.konference atomové spektroskopie s mezinárodní účastí se pořádala tři roky po 6.konferenci v Brně a byla první po rozpadu federace. Aby se účast udržela na obvyklém počtu (okolo 100), byly do programu začleněny i schůze komise pro referenční materiály a komise pro životní prostředí věnovaná anorganické analýze, které byly plánovány na rok 1994. Organizační výbor se rovněž pokusil tématicky zaměřit část jednání na problematiku chemické generace plyných sloučenin pro atomovou spektrometrii. V rámci konference zorganizoval na toto tema mikrosymposium, na které byli pozváni všichni významní spektroskopici pracující v tomto oboru. Mikrosymposium sponzorovala firma Perkin-Elmer.

Konference se zúčastnilo celkem 132 pracovníků ze 16 zemí, jmenovitě 100 ČR, 8 Slovensko, 4 Německo, 3 Francie, po dvou z Norska, Polska, Švýcarska, USA a Velké Británie a po jednom z Belgie, Egypta, Finska, Itálie, Kanady, Ruska a Španělska. Bylo předneseno celkem 62 přednášek, z toho 10 na schůzi referenčních materiálů (RM), 10 na mikrosymposiu a 13 na životním prostředí.

V rámci konference proběhly 2 sekce ICP-AES, 2 sekce GF-AAS, 1 sekce ICP-MS, 1 sekce byla věnována kovovým atomizátorům a jedna firemním přednáškám. V přednášce, která byla v popředí zájmu laboratorů ucházejících se o akreditaci, J-M.Mermet z university v Lyonu popsal racionální testovací program ke kontrole funkčních parametrů ICP spektrometrů pro systém zabezpečování kvality výsledků ICP spektrometrie. S použitím prvků Ba, Mg a Zn se kontroluje optický systém spektrometru, účinnost přenosu energie v plazmatu, účinnost zmlžovacího systému, přesnost, dlouhodobá reprodukovatelnost a meze detekce pro prvek s vysokou (Zn) a nízkou (Ba) excitační energií. Kym Jarvis z ICP-MS laboratoře střediska pro analytický výzkum Britské rady pro životní prostředí (Natural Environment Research Council) podala přehled aplikací ICP-MS při různých způsobech přivádění vzorků, tj. konvenčním zmlžováním roztoků, suspenzí, elektrotermickou vaporizací i laserovou ablací. V oboru AAS se zájem soustředil na vlastnosti a přednosti příčné ohřívání grafitových atomizátorů (B.Welz, M.Hoenig) a na linearizaci kalibračních křivek se zeemanovskou korekcí (W.Slavin).

Sekce RM pokrývala problematiku zabezpečení jakosti téměř všech částí analyticko-vzorkovacího systému, tj. odběr vzorků, jejich uchovávání a příprava k analýze, reprezentativnost vzorků a testování homogenity, problematika lineární a nelineární kalibrace, organizace a vyhodnocování kruhových analýz, použití certifikovaných RM a návaznost výsledků měření na národní a mezinárodní standardy a základní jednotky SI. Bohatá diskuse po přednáškách svědčila o vysoké aktuálnosti témat.

Sdělení přednesená v sekci životního prostředí prezentovala vedle metodických a přístrojových přednášek průsečík pracemi, které se provádějí v ČR, což přispělo k vzájemné informovanosti analytiků v tomto dnes tak exponovaném oboru.

V úvodní přednášce mikrosymposia B.Welz prokázal, že i v křemenném atomizátoru se na atomizaci hydridů podílejí vodíkové radikály vznikající reakcí vodíku se stopami kyslíku. K snížení detekčních limitů je nutno snížit vymírání volných atomů analytu na stěnách, jako vhodnější atomizátor se proto podle J.Dědiny jeví difusní vodíko-kyslíkový plamen stíněný inertním plynem. Interferencemi v tomto atomizátoru se zabýval d'Ulivo. O.Donard popsal využití tvorby a zkoncentrování tékavých sloučenin vymražením a teplotně řízenou sublimací do spektrometru pro speciální organokovových sloučenin. R.Bye, de la Campa a I.Brindle ukázali na různé možnosti eliminace interferencí při generaci hydridů.

Konference byla doplněna výstavkou výrobních firem přístrojů a dodavatelů laboratorního vybavení, chemikálií i certifikovaných referenčních materiálů, což umožnilo účastníkům získat řadu praktických informací.

V průběhu konference byli zahraniční hosté přijati na radnici starostkou Pardubic, Ing.Demlovou. Během recepce předal místopředseda Spektroskopické společnosti JMM Z.Slovák medaili Jana Marka Marci W.Slavinovi a J-M.Mermetovi za jejich přínos k rozvoji AAS (W.S.) a ICP spektrometrie (J-M.M.).

KURS RENTGENOVÉ SPEKTROMETRIE *Dr.Václav Macháček*

Kurs se konal ve dnech 13.-15.června 1994 v Komorní Lhotce. Byl určen pro pokročilé pracovníky v oboru rentgenové spektrometrie a zahrnoval energeticko dispersní a vlnové dispersní spektrometrii. Úvodní přednáškou byla teorie rentgenové spektrometrie z pohledu fyzika. V dalším byly přednášky specialistů o konstrukci přístrojů, buzení, difrakci a detekci rentgenova záření, o kalibraci a mezivzorkovém ovlivnění. Pozornost byla věnována též přípravě a odběru vzorků a zdrojům chyb v metodě rentgenové spektrometrie. Velkou pozornost vzbudila podrobná informace o rentgenfluorescenční metodě "totální reflexe", pro kterou u nás zatím nemá žádný podnik přístrojové vybavení.

Zástupci podniků vyrábějících rentgenové přístroje podali informace o celém rozsahu vlnové dispersní a energeticko dispersní přístrojové techniky na našem trhu. Byl podán také přehled o přístrojích, které umožňují rychlou a pohodlnou přípravu vzorků (lisy, tavicí zařízení, homogenizační zařízení a pod.). Detailnější otázky týkající se přístrojového vybavení byly zodpovězeny přímo u vystavených panelů zástupci jednotlivých firem.

V diskusi byla probírána hlavně otázka přípravy vzorků tavním ve srovnání s ostatními metodami přípravy. Také se mluvilo o odběru vzorků, kde ve většině podniků chybí přesný návod k odběru reprezentativních vzorků.

Akce byla po odborné stránce zajištěna Spektroskopickou společností Jana Marka Marci a dobře organizačně zabezpečena firmou 2 THETA. Odbornými garanty kursu byli Dr.Václav Macháček, CSc a Ing.Zdeněk Ersepke, CSc. Firma 2 THETA byla během kursu požádána o obstarání práškové celulosy, která se používá jako pojivo při přípravě vzorků. Kurs měl 30 účastníků, kteří doporučili pořádání podobných krátkých kursů ve dvou- až tříletém období. Z celého kursu vyjde sborník všech přednášek, který bude i ostatním zájemcům k dispozici u firmy 2 THETA.

10.KONFERENCE NMR

Odborná skupina magnetické rezonanční spektroskopie uskutečnila ve Valticích ve dnech 26. - 29.4.1994 10.konferenci NMR. Bohatý program čítal přes 30 odborných přednášek, dále půldenní sekci věnovanou prezentaci firem a zasedání k 20.výročí založení odborné skupiny. Konferenci organizačně zajistil Doc.Miroslav Holík. Pro účastníky byl vydán sborník abstrakt. Příští konference se uskuteční v dubnu 1995, a to včetně půldenního semináře skupiny EPR.

SOUTĚŽ MLADÝCH SPEKTROSKOPIKŮ

Mgr.František Trojánec, KCHF MFF UK, Praha :

Photodarkening effect on absorption nonlinearity in CdS_xSe_{1-x} -doped glass

V práci se zabýváme skly dopovanými polovodičovými nanokrystaly CdS_xSe_{1-x} . Tyto materiály, často používané jako hranové barevné filtry, vykazují vysoké optické nelinearity a velice rychlé odezvové časy. Z tohoto důvodu je jim věnována velká pozornost, neboť jsou to perspektivní materiály pro oblast nelineární optiky (optické spinání, optické paměti).

Studovali jsme absorpční nelinearity ve sklech dopovaných CdS_xSe_{1-x} . Pozorovali jsme výrazný vliv laserové expozice (tzv. tmavnutí) na časové průběhy přechodné absorpce projevující se různým způsobem v závislosti na vyšetřované spektrální oblasti. Ve spektru přechodné absorpce jsme v průběhu expozice pozorovali nárůst širokého maxima. Domníváme se, že toto maximum je způsobeno zvyšováním počtu energetických stavů v zakázaném pásu, o čemž také svědčí nárůst klasické absorpce během expozice v dlouhovlnné oblasti spektra. Naše výsledky tak podporují model vysvětlující tmavnutí otevřením rychlého nezárivého kanálu přes povrchové stavy pro elektrony z vodivostního pásu.

Luminescence and nonlinear optical properties of porous silicon

Práce se zabývá luminescencí porézního křemíku, který vzniká anodickým leptáním křemíkové desky v roztoku HF. Takto upravený křemík vykazuje silnou fotoluminescenci ve viditelné oblasti, a proto je mu v současné době věnována velká pozornost. Důvodem je jeho potenciální využití v optoelektronice, která byla dosud výsadou technologicky náročných polovodičů s přímým zakázaným pásem.

Konkrétně jsme se zabývali teplotní závislostí luminiscence porézního křemíku. Pozorovali jsme modrý posuv maxima luminiscence při snižování teploty v rozmezí 305-180 K. Dále jsme studovali dvoufotonově buzenou luminiscenci. Excitační spektrum dvoufotonově buzené luminiscence vykazuje exponenciální nárůst v oblasti 2hv - 2,4 eV, který je typický pro neuspořádané systémy. Tento výsledek potvrzuje představu, že porézní křemík je tvořen neuspořádaným systémem nízkodimenzionálních ostrůvků vzniklých leptáním

Transmission study of picosecond photocarrier dynamics in free-standing porous silicon

Pomocí časově rozlišené pikosekundové spektroskopie jsme studovali dynamiku fotoexcitovaných volných nosičů v porézním křemíku. Naměřené průběhy ukazují rychlou dobu dozívání přechodné absorpce (která je určena dobou života volných nosičů) v řádu stovek pikosekund. K vysvětlení jsme navrhli model bimolekulární zářivé rekombinace a modelováním jsme obdrželi velikosti koeficientu bimolekulární zářivé rekombinace $B = 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a účinného průřezu absorpce volných nosičů $\sigma = 9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Tyto hodnoty jsou blízké hodnotám pro polovodiče s přímým zakázaným pásem, což potvrzuje hypotézu o výrazném vlivu efektu prostorového kvantového omezení nosičů náboje ve vyleptaných nanokrystalech křemíku.

Ing. Vladimír Havlíček, MBÚ AV ČR, Praha :

Sequencing of Cyclosporins by Fast Atom Bombardment and Linked-scan Mass Spectrometry

Cyklosporiny jsou cyklické hydrofobní undekapeptidy, produované některými druhy hub. Od nejznámějšího představitele, cyklosporinu A, vykazujícího význačné antifungální, antiparasitické a imunosupresivní účinky a používaného v transplantační chirurgii a léčení autoimunních onemocnění, se liší záměnou jedné nebo dvou aminokyselin. Kromě 25 přírodních látek byly některé další analogy připraveny biosynteticky nebo synteticky. Další látky této skupiny vznikají metabolicky v organismu (demethylací, hydroxylací, oxidací). V ČR se výrobou cyklosporinu zabývá opavský podnik Galena. Při hledání dalších podobných látek, výrobě cyklosporinu a jeho lékových forem, sledování stability a klinických studií jsou žádoucí spolehlivé a rychlé identifikační metody, schopné pracovat i ne se zcela čistými preparáty, a to s malým množstvím vzorku.

Právě takovou metodou se jeví technika spojených skenů v kombinaci s ionizací rychlými atomy (FAB) a kolizní aktivací (CA) iontů. Nová aplikace [1] umožňuje určit "hrubou" sekvenci nových cyklosporinů z mikrogramových množství během několika minut, a to i ve směsi (eventuelně v režimu LC/MS). Metodika je založena na znalosti tří preferovaných míst primární protonace při ionizaci FAB a na průběhu následné fragmentace kolizně aktivovaných (již lineárních) protonových molekul. Totální přiřazení všech N-terminálních acyliových iontů pozorovaných v kolizních spektrech osmi standardních cyklosporinů (obsahujících odlišné aminokyseliny na různých místech řetězce) umožnilo též určení sekvencí některých nových přírodních cyklosporinů.

Rozlišení isobarických aminokyselin vyskytujících se v cyklosporinech (např. methyl-valin-leucin-isolucin, sarkosin-alanin, valin-norvalin, apod.) je věnována další práce [2].

Literatura :

1. V. Havlíček, A. Jegorov, P. Sedmera, M. Ryska, Sequencing of Cyclosporins by Fast Atom Bombardment and Linked-Scan Mass Spectrometry, Org. Mass Spectrom, 28, 1440-1447 (1993).
2. V. Havlíček, A. Jegorov, P. Sedmera, W. Wagner-Redeker, W. Ihn, M. Ryska, Extended Protocol for Analysis of Amino Acid Constituents in Cyclosporins by Fast Atom Bombardment and Linked-scan Mass Spectrometry, připraveno k odeslání (Mass Spectrom.).

Michaela Knížová, ÚFCH J.H. AV ČR, Praha :

Studium termického rozkladu tetrakis(dimethylamido)titanu na povrchu Si (100) metodou fotoelektronové spektroskopie

Mezi velmi perspektivní a již v současné době v řadě průmyslových aplikací používané materiály patří vzhledem ke svým vynikajícím mechanickým, elektrickým a chemickým vlastnostem nitrid titanu. Kromě fyzikálních metod přípravy, které však mají některá omezení, lze tenké vrstvy TiN připravit též metodami chemickými. Mezi rozvíjejícími se chemickými metodami zaujímají významné místo metody založené na pyrolýze vhodné organometalické sloučeniny. Takovým prekursorem by mohl být tetrakis(dimethylamido)titan (TMT), který se již při relativně nízkých teplotách substrátu (200 - 400 °C) rozkládá za vzniku tenké vrstvy nitridu titanu. Mechanické a elektrické vlastnosti takto připravených vrstev však jsou negativně ovlivněny přítomností jiných prvků, zejména uhlíku, jehož množství závisí značně na podmínkách přípravy vrstvy. K optimalizaci podmínek přípravy je nutno především objasnit mechanismus heterogenní pyrolýzy TMT a vliv podmínek, zejména chemického složení povrchu substrátu, teploty, tlaku a složení plynné fáze na počáteční stadia růstu vrstvy. Ke zjištění těchto informací je nezbytné použít povrchově selektivní a velmi citlivé experimentální techniky, z nichž vzhledem k možnosti rozlišit neekvivalentní chemické stavy prvků je nejvhodnější metoda XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Předmětem předkládané práce je studium vrstev o tloušťkách maximálně několika monovrstev, připravených pyrolýzou TMT na povrchu Si(100). Bylo zjištěno, že tyto vrstvy obsahují kromě TiN též další produkty termického rozkladu TMT, zejména sloučeniny uhlíku, dusíku a též karbid titanu. Výsledky mj. ukázaly, že zastoupení jednotlivých produktů je funkcí tloušťky vrstvy a že mechanismus pyrolýzy je ovlivněn chemickou modifikací povrchu. Byl rovněž sledován vliv preadsorpce amoniaku a přítomnosti vodíkových atomů na chemické složení vrstev. Na základě dosažených výsledků byly navrženy pravděpodobné chemické mechanismy, uplatňující se v počátečních stadiích růstu vrstev TiN.

Ing. Lubomír Umanec , BIJO spol.s.r.o., Praha

Stanovení Ce, La, Nd a Pr ve vzorcích se železnou maticí OES-ICP spektrometrií

Stanovení prvků vzácných zemin, Y a Sc v roztocích s Al, Fe a U maticí

Bylo provedeno stanovení prvků vzácných zemin, Y a Sc metodou OES-ICP.

V první části byly stanovovány Ce, La, Pr a Nd ve vzorcích se železnou maticí, ve druhé části byly stanovovány prvky vzácných zemin, Y a Sc v roztocích s Al, Fe a U maticí.

V obou pracech byla nejprve provedena separační technika s iontoměničím DOWEX 50 W-X(H). Ověření účinnosti separace bylo ověřeno na modelových roztocích.

Před vlastním stanovením byly ověřeny a zjištěny vzájemné interferenční vlivy, které byly shrnuty v tabulkách.

Dále byly pro dané případy zjištěny limity detekce jednotlivých prvků vzácných zemí, Y a Sc.

Bylo konstatováno, že metoda je vhodná pro stanovení prvků vzácných zemí, Y a Sc v uvedených matricích, přičemž při ověření a zvládnutí separační metody by bylo možno stanovit prvky vzácných zemí, Y a Sc i v jiných matricích.

Metoda byla ověřena technikou GD-MS, přičemž výsledky vykazovaly uspokojivou shodu.

ZÁJEMCI O KOUPI A PRODEJ POUŽITÝCH PŘÍSTROJŮ

Nabídky a poptávky zasílejte na adresu Společnosti
telefon/fax (02)3112343

DEZA a.s., 757 28 Valašské Meziříčí
Ing.Ivan Chváta, tel. 0651-712342, 712343

prodá :
provozuschopný dvoupaprskový mřížkový IR spektrofotometr
UNICAM SP 200 G, rozsah 4000-650 cm^{-1} , včetně náhradních dílů

Katedra chemie ZF Jihočeské university, 370 05 České Budějovice
Studentská 13

Ing.Jan Bastl, telefon (038)7311556

koupí jakékoliv množství wolframových kyvet k Wetě 82
(šířka 15 mm)

EKO EKO laboratoř
Ing.Jindřich Brož, Vinohradská 105, 130 00 Praha 3
telefon (02)490754 nebo (02)2758583

prosí o kontakt s tím, kdo provozuje (nebo má vyřazený)
IČ spektrofotometr Beckman typ IR 20 A - nemám manuál.

FLURA Inc., Černokostelecká 2, 100 00 Praha 10
tel/fax (02) 778728

Firma Flura nabízí fluorimetrické kyvety 10x10x40 mm za bezkonkurenční ceny : kyveta skleněná 1700 Kč, kyveta křemenná 3100 Kč.
Dále nabízíme speciální kyvety s reflexní plochou k zesílení slabých signálů, skleněná za 2500 Kč, křemenná za 4300 Kč.

S.A.F. Praha, divize chemie, Vršovická 10, 101 00 Praha 10

prodá dvoukanalový, dvoupaprskový AAS (atomový absorpční spektrofotometr) typ IL951 a graf. atomizátorem. Nekompletní, s poruchou řídicí elektroniky. Mnoho doplňků, materiálu, náhradní díly, literatura atd. Za zůstatkovou cenu popř. dohoda.
Informace na tel. (02) 829 511 - pan Topinka nebo Haleš

GEMATRIX spol.s.r.o., 232 28 Černošice, Dr.Janského 953
telefon (02) 6434154, fax (02) 6434156

prodá laboratorní zařízení a materiál :

1. Optický emisní spektrometr PGS-2 s příslušenstvím a náhradními díly
2. Spektrální desky UV-1 9x24 cm. Cena krabice Kč 100,-
3. Spektrální elektrody SU 101, SU 202, 205, SU 302, 305, 306, 307, 326 a SU 343. Cena krabice (150 ks) Kč 300,-
4. Vývojky a ustalovače pro fotolaborator
5. Starší sušárny 4001 dvojdveřové
6. Mineralizátor APION málo používaný
7. Některá zařízení na zdobňování horninových vzorků (dotírací strojek, dělič vzorků, síťovací zařízení, laboratorní mlýnek, atd.)
8. Odstředivka K 70 Janetzki
9. Vodní lázně dvoj-, tři-, čtyř- a osmimístné (nepoužité)
10. Aalytické váhy Sartorius poloautomaty
11. Filtrační nálevky průměr 105 mm, Erlen.baňky 500 ml, kádinky 250 a 400 ml, pipety, dávkovače (špačky), odměrné baňky 50 ml, 100ml a 500 ml, exikátory, odm.válce a další laboratorní sklo
12. Kyselina fluorovodíková, sírová, chloristá, boritá, benzoová, fosforečná, vše p.a.
13. Citronan Na, uhličitán sodný a vápenatý, Eschkova směs, peroxid Na, NH_4Cl , NaF, brom, octan amonný, octan sodný, octan zinečnatý, pyrofosforečnan sodný, borax, CuSO_4 , síran Na (většinou p.a.)
14. Isoamylalkohol, formaldehyd, hexametylen tetramin, modř metylenová, tiron, dipyridil
15. Metaboritan Li (LiBO_2) Merck, Spectromelt A 12 Merck, Devardova slitina, LiF Merck, bromoform
16. Starší ledničky objem 100 a 220 l, lednice dvojdveřová 400 ml
17. Difraktograf DRON, derivatograf C 901 maďarský
18. Magnetické míchačky nepoužité, vibrační míchačky nepoužité, Bunsenovy kahany propan-butan, asbestové sítky, triangly, žíhací kleště, ventil k bombě CO_2
19. Filtrační papír průměr 15 a 18,5 cm různé pásy
20. Superkantalová pec, max.teplota 1600°C, vnitřní rozměry 16x16x30 cm, výkon 6,3 kW

SPEKTROGRAF Q 24 (včetně zdroje a projektoru)
koupí p. Mařík, telefon (02) 6431648

Spektroskopická společnost Jana Marca Marci
adresa sekretariátu : 166 29 Praha 6, Thákurova 7
Redakční rada : RNDr.M.Fara, CSc, Doc.M.Gricová, CSc
RNDr.K.Jurek, CSc, RNDr.J.Sysalová, CSc, RNDr.B.Vlčková, CSc
Technická redakce : P.Vampolová. Redakční uzávěrka : září 1994
Pouze pro vnitřní potřebu.
Uzávěrka příštího čísla Bulletinu : listopad 1994

Podávání novinových zásilek povoleno Ředitelstvím pošt Praha
čj. NP 2495/1993 ze dne 3.1.1994

Vážení kolegové,

naše laboratoř, provozující již dlouho a úspěšně techniku hydri-
dové generace a techniku studených par na zařízení VGA-76, nabízí
k prodeji křemenné "T"-kyvety pro toto zařízení, v omezeném
počtu, avšak za velmi výhodnou cenu, z vlastních zásob. Vážným
zájemcům poskytneme i naše rady a zkušenosti s ošetřováním kyvet
a prodloužením jejich životnosti.

Ecolab Znojmo, spol.s.r.o., Janského 11, 669 02 Znojmo
informace podá : RNDr.A.Vrána, p.E.Petrželová, p.Z.Keyzlarová
tel/fax (0624) 32990